

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 897 998 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.12.2001 Patentblatt 2001/49

(51) Int Cl.7: **C23C 18/36**

(21) Anmeldenummer: 98114391.0

(22) Anmeldetag: 31.07.1998

(54) **Reduktives Ni-Bad**

Reductive nickel bath

Bain de nickel reducteur

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE LI

(30) Priorität: 06.08.1997 DE 19733991

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.02.1999 Patentblatt 1999/08

(73) Patentinhaber: AMI Doduco GmbH
75181 Pforzheim (DE)

(72) Erfinder:

- Freudenberger, Renate, Dr.
70738 Stuttgart (DE)
- Macht, Walter
75180 Pforzheim (DE)
- Stiesch, Heldemarie
75449 Wurmberg (DE)

- Marka, Erwin
75203 Königsbach-Stein (DE)

(74) Vertreter: Twelmeier, Ulrich, Dipl.Phys. et al
Zerrennerstrasse 23-25
75172 Pforzheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 346 265 EP-A- 0 692 554
US-A- 3 489 576 US-A- 4 483 711

- KEPING H ET AL: "A SUPER HIGH SPEED
ELECTROLESS NICKEL PLATING PROCESS"
TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL
FINISHING, Bd. 74, Nr. PART 03, 1. Mai 1996,
Seiten 91-94, XP000594644

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wässriges, saures, reduktiv abscheidendes Bad zum stromlosen Abscheiden von Nickel.

[0002] Solche Bäder sind aus Wolfgang Riedel: Funktionelle Chemische Vernickelung, Eugen G. Lenze Verlag in Saulgau/Württ. 1989 bekannt. Eine typische Anwendung ist das stromlose Aufbringen einer Nickelschicht auf verkupferte Leiterplatten. An diese Nickelschicht in Verbindung mit einer anschließend aufzubringenden Goldschicht mittels Austauschvergoldung werden hohe Anforderungen bezüglich einer guten Lötbarkeit, guten Bondbarkeit, Korrosionsbeständigkeit und der Ausbildung planarer Pads, die für die folgende Bestückung mit Bauteilen notwendig ist, gestellt. Die chemische Nickelschicht zwischen der Kupfer- und der Goldschicht wirkt hier als eine Art Barriere, so daß möglichst kein Gold in die Kupferschicht diffundieren kann, was die Lötbarkeit verschlechtern würde. Für eine gute Nickel/Gold-Haftung ist eine möglichst reine Nickelschicht nötig, wobei ein Phosphoranteil von unter 10 % erstrebenswert ist. Die bekannten Nickelbäder enthalten das abzuscheidende Nickel in Form von Nickelsulfat oder Nickelchlorid. Das als Kation vorliegende Nickel muß zum Zwecke seiner Abscheidung reduziert werden. Diese Aufgabe übernimmt Natriumhypophosphit. Als Komplexbildner für das Nickel sind Zitronen-, Glycol-, Milch-, Äpfel-, Essig-, Aminoessig-, Propion-, Bernsteinsäure, Ammonium-, Natrium-, Natriumhydroxyacetat, Natriumzitrat, Natriumglyconat, Hydroxylaminsulfat und Mischungen von manchen dieser Säuren bekannt. Um eine höhere Nickelabscheiderate zu erhalten, ist im Bad ein Beschleuniger enthalten. Als Beschleuniger ist Thioharnstoff (TU) bekannt. Dieser ist thermisch jedoch nicht sonderlich stabil. Zur Stabilisierung dieser Bäder sind Stabilisatoren nötig. Bekannt sind Blei-, Zinn-, Arsen- und Molybdänverbindungen. Der Stabilisator vermindert jedoch die Abscheiderate.

[0003] Ein Nachteil der bekannten Bäder liegt darin, daß zum Erreichen von passablen Abscheideraten das Bad bei relativ hohen Temperaturen von über 90° C betrieben werden muß. Bei diesen Temperaturen ist der Thioharnstoff nicht mehr ausreichend stabil und seine Wirkung ist nicht mehr in vollem Umfang gegeben. Zur Aufrechterhaltung der Abscheiderate muß deshalb ständig Thioharnstoff nachdosiert werden. Es kommt zu einer allmählichen Anreicherung der Zersetzungsprodukte des Thioharnstoffs im Bad und somit auch zu einer vermehrten Einlagerung von Schwefel in die Nickelschicht. Dadurch wird die abgeschiedene Nickelschicht unedler. Dies führt zu einem erhöhten Auftreten von Korrosion nach der Austausch-Gold-Beschichtung, im besonderen zur Lochkorrosion in Bohrungen der Leiterplatte. Die Korrosionswerte verschlechtern sich mit zunehmendem Badalter, da immer mehr Thioharnstoff zugesetzt werden muß, um die Abscheiderate aufrechtzuerhalten. Daraus ergibt sich für das Bad nur eine Le-

bensdauer von ca. 5 MTO (MTO ist von Metal Turn-Over abgeleitet), d.h., daß das gesamte im Bad enthaltene Nickel nur fünfmal umgesetzt werden kann, bis das Bad verworfen werden muß.

5 [0004] Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung für ein Bad der eingangs genannten Art zu finden, mit welcher eine qualitativ hochwertige Nickelschichtbildung mit möglichst wenig Fremdeinlagerungen über eine längere Lebensdauer des Bads mit gleichbleibender Abscheiderate möglich ist.

10 [0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Bad mit der in Anspruch 1 angegebener Zusammensetzung gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

15 [0006] Zwischen der Konzentration des Nickelsalzes und seines Reduktionsmittels ist eine direkte Beziehung vorhanden, da das Reduktionsmittel möglichst das ganze gelöste Nickel reduzieren sollte. Eine Unterschreitung der angegebenen Untergrenze für die Nickelkonzentration im Bad führt dazu, daß die Abscheiderate zu stark abnimmt, da zu wenig Nickel zur Verfügung steht. Gleiches gilt für die Konzentration des Reduktionsmittels: Beim Unterschreiten der unteren Konzentrationsgrenze wird zu wenig Nickel reduziert und die Abscheiderate sinkt. Bei einer Überschreitung der angegebenen Obergrenze der Konzentration kommt es zu Wildabscheidungen an ungewollten Stellen, so z.B. auch am Badbehälter, und zu einer Aufsalzung des Bades durch Zersetzung des Reduktionsmittels, welche mit einer zunehmenden Viskosität verknüpft ist, welche das Abscheiden von Nickel in Bohrlöchern von Leiterplatten erschwert.

25 [0007] Die Grenzen für den Komplexbildner sind so gewählt, daß an der Untergrenze der Konzentration noch das gesamte Nickel komplexiert werden kann, während eine Überschreitung der Obergrenze unwirtschaftlich wäre.

30 [0008] Die erfindungsgemäß verwendeten Beschleuniger. Insbesondere das Thioharnstoffderivat, sind thermisch stabiler und effizienter als die bisher eingesetzten Beschleuniger. Dadurch ist es möglich sowohl die Konzentration des Beschleunigers als auch die Konzentration des Stabilisators geringer zu halten als bisher. Das hat den Vorteil, daß im Bad weniger Zersetzungsprodukte entstehen als bisher, zumal die Konzentration des Beschleunigers und die ihr folgende Konzentration des Stabilisators von vornherein niedriger sein können als im Stand der Technik. Das führt nicht nur zu einer längeren Lebensdauer, sondern auch zu einer besseren Beherrschbarkeit des Bades. Erste Erfahrungen zeigen, daß mit erfindungsgemäßen Bädern Lebensdauern von bis zu 8 MTO erreicht werden.

35 [0009] Der Beschleuniger soll in der 1- bis 3-fachen Molkonzentration des Stabilisators im Bad enthalten sein. Wird das Verhältnis zwischen Stabilisator und Beschleuniger zum Stabilisator hin verschoben, so kommt es vermehrt zur Inhibierung von Leiterzugkanten und

Bohrlöchern. Bei einem Beschleunigerüberschuß kann vermehrt Lochkorrosion auftreten.

[0010] Der saure Charakter des Nickelbades ist durch die Carbon- und Hydroxycarbonsäuren bestimmt; der pH-Wert wird durch Hinzufügen von Ammoniak zweckmäßigerweise auf einen Wert zwischen 5 und 6 eingestellt. Eine gewisse Pufferwirkung tritt durch den verwendeten Komplexbildner ein. Im Laufe der Zeit wird das Bad bedingt durch den Chemismus zunehmend sauer. Fällt der pH-Wert zu stark ab, so wird er durch Ammoniakzugabe wieder angehoben. Hypophosphit entfaltet seine reduzierende Wirkung im schwach sauren Bereich. Bei einem pH-Wert oberhalb 6 vermindert sich die reduzierende Wirkung des Hypophosphits. Dasselbe gilt für einen pH-Wert unter 5. Das Hypophosphit erreicht seine optimale reduzierende Wirkung für pH-Werte zwischen 4,6 und 5,5. Das vorliegende Bad ist sehr gut dazu geeignet Leiterplatten mit einer edlen Nickel-Haftschrift mit einem Phosphoranteil kleiner als 10 % zu beschichten. Eine daran anschließende Überziehung der edlen Nickelschicht mit einer Austausch-Goldschicht bewirkt eine Verminderung der Korrosion gegenüber einer unedleren - mit Gold beschichteten - Nickelschicht. Das Austausch-Goldbad kann in einem großen pH-Bereich zwischen 5,5 und 6,5 gefahren werden.

[0011] Zweckmäßigerweise liegt die Badtemperatur zwischen 80° und 90° C, bevorzugt wird eine Temperatur von 85° bis 90° C. In diesen Temperaturbereichen erhält man besonders wirtschaftliche Abscheideraten. Oberhalb von 90° C wird der Beschleuniger vermehrt zersetzt und es reichern sich Fremdatome im Bad an die dann zusammen mit dem Nickel abgeschieden werden können und Lochkorrosion hervorrufen könnten.

[0012] Um eine Zersetzung des Stabilisators zu unterdrücken und damit einer Anreicherung des metallischen Kations des Stabilisators im Bad entgegenzuwirken, ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß zusätzlich ein spezifisch den Stabilisator komplexierender Komplexbildner zugesetzt ist. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Methylglycin-Diessigsäure, die vorzugsweise in einem Konzentrationsverhältnis von 0,5 bis 5 ml pro Liter Badflüssigkeit zugesetzt ist. Dadurch wird verhindert, daß das Kation des Stabilisators ausfällt und sich bevorzugt an Kanten oder Bohrlöcher niederschlägt. Dadurch wird der sogenannten Kantenschwäche entgegengewirkt, dies bedeutet, daß an den Kanten keine Inhibierung durch den Stabilisator stattfindet, der die Nickelabscheidung lokal hemmen würde. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß sich der Stabilisator nicht so schnell verbraucht und nachdosiert werden muß. Durch das Zusetzen des weiteren Komplexbildners wird verblüffenderweise die Stabilität des Bades nicht beeinträchtigt. Ein Gehalt in dem genannten Bereich ist vorteilhaft, jedoch ist durch eine höhere Konzentration keine Verschlechterung der Badeigenschaften zu erkennen.

[0013] Vorzugsweise liegt der Nickelgehalt zwischen

6 und 8 g pro Liter Badflüssigkeit und die Konzentration des Reduktionsmittels zwischen 25 und 35 g pro Liter Badflüssigkeit. In diesen Konzentrationsbereichen ist das stöchiometrische Verhältnis zwischen dem gelösten Nickel und seinem Reduktionsmittel besonders vorteilhaft, so daß sich eine gleichbleibende Abscheiderate über mehrere MTO ergibt

[0014] Vorzugsweise liegt die Konzentration des Reduktionsmittels bei 30 g pro Liter Badflüssigkeit.

[0015] Vorzugsweise enthalten die Carbon oder Hydroxycarbonsäuren nicht mehr als 16 C-Atome.

[0016] Vorzugsweise enthalten die im Beschleuniger vorhandenen Alkyl-Gruppen nicht mehr als 6, vorzugsweise nicht mehr als 4 C-Atome, bzw. die Aryl-Gruppen enthalten nicht mehr als 9, vorzugsweise nicht mehr als 6 C-Atome.

[0017] Vorteilhafterweise wird als Komplexbildner eine Mischung aus Milch-, Äpfel- und/oder Essigsäure verwendet, dessen Molverhältnis vorzugsweise etwa 11 : 4 : 1 lautet. Dieses Verhältnis hat sich als besonders förderlich in Bezug auf die Komplexbildung des ionogenen Nickels herausgestellt. Vorteilhaft entfaltet sich die Wirkung des Komplexbildners für eine Molkonzentration zwischen 0,6 und 0,8 Mol pro Liter. Für den Stabilisator ist ein Gehalt von ungefähr 1 mg pro Liter Badflüssigkeit günstig.

[0018] Als bevorzugter Beschleuniger wird N-Ethylthioharnstoff oder Benzyl-Isothioharnstoff verwendet. Diese beiden Stoffe sind thermisch stabil, so daß kaum eine Zersetzung stattfindet, welche eine Nachdosierung nötig machen würde. Durch die geringe Bildung von Schwefel erhält man eine sehr reine Nickelschicht mit wenig eingebauten Fremdatomen, was zu einer guten Korrosionsbeständigkeit führt.

[0019] Ein erstes Ausführungsbeispiel für ein erfindungsgemäßes Nickelbad enthält in 1 Liter Badflüssigkeit:

- ◊ 7 g Nickel in Form eines Nickelsulfats
- ◊ 35 g Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel
- ◊ 27 g Milchsäure 90 %ig
- ◊ 23 g Bernsteinsäure
- ◊ 6 g Essigsäure
- ◊ 2 mg Blei in Form von Bleiacetat
- ◊ 1 mg N, N'-Ethylen-Thioharnstoff
- ◊ 2 ml Methylglycindiessigsäure
- ◊ Rest ist Wasser und Ammoniak.

[0020] Der pH-Wert des Bades soll 5,0 betragen und wird mit Ammoniaklösung eingestellt. Das Bad wird bei einer Temperatur von 88-90° C betrieben und ermöglicht eine Abscheiderate von 15 bis 21 µm pro Stunde.

[0021] Die Vorteile und Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik dieses Ausführungsbeispiels sind vielfältig. So wird eine gleichbleibende Abscheiderate bis zu einem Badalter von ca. 8 MTO erzielt - was gegenüber den bekannten Bädern eine beträchtliche Steigerung bedeutet - wobei keine Wildabscheidungen

stattfinden. Das Nickel wird nur an den dafür vorgesehenen Stellen abgeschieden so wird es z.B. nicht über den Bereich des zu beschichtenden Leiterzuges hinaus auf der Leiterplatte abgeschieden. Überraschenderweise liegt der Phosphorgehalt in der Nickelschicht unter 10 %. Dies läßt sich aus der Gleichmäßigkeit der Abscheiderate - bedingt durch ein abgestimmtes Beschleuniger/Stabilisator-Verhältnis zusammen mit einem abgestimmten Komplexbildner-Verhältniserklären. Die verringerte Mitabscheidung von Phosphor hat jedenfalls den Vorteil, daß die Haftung von Gold auf dem abgeschiedenen Nickel verbessert wird. Durch das Verwenden des neuen Beschleunigers, insbesondere N-Ethyl-Thioharnstoff, verringert sich die Gefahr von Lochkorrosion, da die Einlagerung von Schwefel in die abgeschiedene Nickelschicht verringert wird. Besonders vorteilhaft wirkt sich die gute Haftung von Gold auf der Nickelschicht - bedingt durch einen Phosphor-Anteil kleiner 10 % - auf Leiterplatten aus. Außerdem erhält man bei diesen geringen Phosphor-Anteilen in der Nickelschicht gut löst- und bondbare Nickel/Gold-Schichten auf der Leiterplatte über das gesamte Badalter des Nickelbades.

[0022] Ein zweites Ausführungsbeispiel unterscheidet sich vom ersten nur dadurch, daß dem Nickelbad 3 ml Methylglycin-Diessigsäure beigelegt ist. Dadurch wird erreicht, daß der Stabilisator teilweise komplexiert wird, wodurch überraschenderweise die Anreicherung von Blei, z.B. an einer Leiterzugkante, vermindert wird.

[0023] Diese Inhibierung des Stabilisators Blei hat sonst zur Folge, daß an diesen Stellen die Abscheidung von Nickel gehemmt ist, was als Kantenfehler bezeichnet wird.

Patentansprüche

1. Wässriges, saures, reduktiv abscheidendes Bad zum stromlosen Abscheiden von Nickel, welches in 1 Liter Badflüssigkeit folgende Mengen an gelösten Stoffen enthält:

- ♦ 3 bis 10 g Nickel in Form eines Nickelsalzes,
- ♦ 5 bis 45 g eines Hypophosphits als Reduktionsmittel,
- ♦ 0,4 bis 1 Mol einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der Carbon- und Hydroxycarbonsäuren, einschließlich ihrer Di- und Tricarbonsäuren, als Komplexbildner für das Nickel,
- ♦ 0,5 bis 3 mg eines Blei-, Zinn-, Arsen-, Thallium- oder Molybdän-Acetats oder -Sulfats als Stabilisator,
- ♦ als Beschleuniger ein Thioharnstoff-, Isothioharnstoff- oder Rhodanidderivat, welche als Substituenten, am Stickstoff oder Schwefel, Alkyl- und/oder Aryl-Gruppen aufweisen, in der 1 bis 3-fachen Molkonzentration des Stabilisator

und

- ♦ ein spezifisch den Stabilisator komplexierender Komplexbildner zugesetzt ist.

2. Bad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komplexbildner für den Stabilisator Methylglycin-Diessigsäure zugesetzt ist.
3. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Nickelgehalt zwischen 6 und 8 g pro Liter Badflüssigkeit liegt
4. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration des Reduktionsmittels zwischen 25 und 35 g pro Liter Badflüssigkeit liegt
5. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration des Reduktionsmittels bei 30 g pro Liter Badflüssigkeit liegt.
6. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Carbon- oder Hydroxycarbonsäuren nicht mehr als 16 C-Atome enthalten.
7. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Komplexbildner für das Nickel Milch-, Apfel- und/oder Essigsäure enthält.
8. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Komplexbildner für das Nickel aus Milch-, Apfel- und Essigsäure im Molverhältnis von etwa 11 : 4 : 1 besteht.
9. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration des Komplexbildners für das Nickel zwischen 0,6 und 0,8 Mol pro Liter Badflüssigkeit liegt.
10. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration des Stabilisators etwa 1 mg pro Liter Badflüssigkeit beträgt.
11. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration des den Stabilisator komplexierenden Komplexbildners zwischen 0,5 und 5 ml pro Liter Badflüssigkeit liegt.
12. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die im Beschleuniger vorhandenen Alkyl-Gruppen nicht mehr als 6, vorzugsweise nicht mehr als 4 C-Atome, bzw. die Aryl-Gruppen nicht mehr als 9, vorzugsweise nicht mehr als 6 C-Atome, enthalten.

13. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Thioharnstoffderivat ein N-Ethyl-Thioharnstoff ist.

14. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Isothioharnstoffderivat ein Benzyl-Isothioharnstoff ist.

Claims

1. An aqueous, acidic reducing bath for the electroless deposition of nickel, containing the following quantities of solved substances in 1 litre of bath liquid:

- 3 to 10 grams of nickel in the form of a nickel salt;
- 5 to 45 grams of a hypophosphite as a reductive agent;
- 0.4 to 1 mol of one or more compounds from the group of carbonic and hydroxy acids, including their dicarbonic and tricarbonic acids, as a complexing agent for the nickel;
- 0.5 to 3 mg of a lead, tin, arsenic, thallium or molybdenum acetate or a lead, tin, arsenic, thallium or molybdenum sulphate as a stabiliser;
- a derivative of thiourea, isothiouraea or rhodanite, as an accelerator, containing alkyl and/or aryl groups as substituents on the nitrogen or sulphur, in 1 to 3 times the mol concentration of the stabiliser; and
- a complexing agent for complexing specifically the stabiliser.

2. The bath as defined in Claim 1, **characterised in that** methyl glycine diacidic acid has been added as a complexing agent for the stabiliser.

3. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the nickel content is between 6 and 8 grams per litre of the bath liquid.

4. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the concentration of the reducing agent is between 25 and 35 grams per litre of the bath liquid.

5. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the concentration of the reducing agent is 30 grams per litre of the bath liquid.

6. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the carbonic or hydroxy acids contain maximally 16 C atoms.

7. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the complexing agent for the

nickel contains lactic, malic and/or acidic acid.

8. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the complexing agent for the nickel consists of lactic, malic and acidic acid in a mol ratio of about 11 : 4 : 1.

9. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the concentration of the complexing agent for the nickel is between 0.6 and 0.8 mols per litre of the bath liquid.

10. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the concentration of the stabiliser is about 1 mg per litre of the bath liquid.

11. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the concentration of the complexing agent for complexing the stabiliser is between 0.5 and 5 ml per litre of the bath liquid.

12. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the alkyl groups present in the accelerator contain maximally 6, preferably maximally 4 C atoms, and that the aryl groups contain maximally 9, preferably maximally 6 C atoms.

13. The bath as defined in any of the preceding claims, **characterised in that** the thiourea derivative is an N-ethyl-thiourea.

14. The bath as defined in any of Claims 1 to 13, **characterised in that** the isothiouraea derivative is a benzyl Isothiouraea.

Revendications

1. Bain aqueux, acide de précipitation par réduction pour la précipitation sans courant de nickel, qui contient, dans 1 litre de liquide du bain, les quantités indiquées ci-après de substances dissoutes :

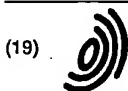
- de 3 à 10 g de nickel sous la forme d'un sel de nickel,
- de 5 à 45 g d'un hypophosphite à titre d'agent de réduction,
- de 0,4 à 1 mole d'un ou de plusieurs composés choisis parmi le groupe comprenant des acides carboxyliques et hydroxycarboxyliques, y compris leurs acides dicarboxyliques et tricarboxyliques, à titre de formateur de complexe pour le nickel,
- de 0,5 à 3 mg de l'acétate ou d'un sulfate de plomb, d'étain, d'arsenic, de thallium ou de molybdène, à titre de stabilisateur,
- à titre d'accélérateur, un dérivé de thiourée, d'isothiourée ou de rhodanide qui présente, à

titre de substituants sur l'atome d'azote ou sur l'atome de soufre, des groupes alkyle et/ou des groupes aryle, en une concentration molaire de 1 à 3 fois supérieure à celle du stabilisateur, et auquel on ajoute un formateur de complexe qui complexe le stabilisateur de manière spécifique

2. Bain selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on ajoute à titre de formateur de complexe pour le stabilisateur, de l'acide diacétique de méthylglycine.**
3. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que la teneur en nickel se situe entre 6 et 8 g par litre de liquide du bain.**
4. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que la concentration de l'agent de réduction se situe entre 25 et 35 g par litre de liquide du bain.**
5. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que la concentration de l'agent de réduction se situe à 30 g par litre de liquide du bain.**
6. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que les acides carboxyliques ou hydroxycarboxyliques ne contiennent pas plus de 16 atomes de carbone.**
7. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que le formateur de complexe pour le nickel contient de l'acide lactique, de l'acide malique et/ou de l'acide acétique.**
8. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que le formateur de complexe pour le nickel est constitué d'acide lactique, d'acide malique et d'acide acétique dans le rapport molaire d'environ 11:4:1.**
9. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que la concentration du formateur de complexe pour le nickel se situe entre 0,6 et 0,8 mole par litre de liquide du bain.**
10. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que la concentration du stabilisateur s'élève à environ 1 mg par litre de liquide du bain.**
11. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que la concentration du formateur de complexe complexant le stabilisateur se situe entre 0,5 et 5 ml par litre de liquide**

du bain.

12. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que les groupes alkyle présents dans l'accélérateur ne contiennent pas plus de 6, de préférence plus de 4 atomes de carbone, respectivement les groupes aryle ne contiennent pas plus de 9, de préférence pas plus de 6 atomes de carbone.**
13. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que le dérivé de thiourée est une N-éthylthiourée.**
14. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que le dérivé d'isothiourée est une benzylisothiourée.**



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 897 998 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.02.1999 Patentblatt 1999/08

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 18/36**

(21) Anmeldenummer: 98114391.0

(22) Anmeldetag: 31.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 06.08.1997 DE 19733991

(71) Anmelder: AMI Doduco GmbH
75181 Pforzheim (DE)

(72) Erfinder:
• Freudenberger, Renate, Dr.
70738 Stuttgart (DE)

• Macht, Walter
75180 Pforzheim (DE)
• Stiesch, Heldemarie
75449 Wurmberg (DE)
• Marka, Erwin
75203 Königsbach-Stein (DE)

(74) Vertreter:
Twelmeier, Ulrich, Dipl.Phys. et al
Zerrennerstrasse 23-25
75172 Pforzheim (DE)

(54) Reduktives Ni-Bad

(57) Es wird ein wässriges, saures, reduktiv abscheidendes Bad zum stromlosen Abscheiden von Nickel beschrieben, das folgende Zusammensetzung hat: Nickel in Form eines Nickelsalzes: ein Hypophosphit als Reduktionsmittel; eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Carbon- und Hydroxycarbonsäuren, einschließlich ihrer Di- und Tricarbonsäuren als Komplexbildner für das Nickel: ein Blei-, Zinn-, Arsen-, Thallium- oder Molybdan-Acetat oder -Sulfat als Stabilisator und als Beschleuniger ein Thioharnstoff-, Isothioharnstoff- oder Rhodanidderivat, welche als Substituenten, am Stickstoff oder Schwefel, Alkyl- und/oder Aryl-Gruppen aufweisen. Durch die Carbon- und Hydroxycarbonsäuren arbeitet das Bad in einem pH-Bereich zwischen 5 und 6. Das Bad wird bei einer Temperatur zwischen 80° und 90°C betrieben. Es wird eine Lebensdauer des Bades von bis zu 8 MTO erreicht. Als Komplexbildner für den Stabilisator kann dem Bad zusätzlich Methylglycin-Diessigsäure zugesetzt sein.

EP 0 897 998 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wässriges, saures, reduktiv abscheidendes Bad zum stromlosen Abscheiden von Nickel.

[0002] Solche Bäder sind aus Wolfgang Riedel: Funktionelle Chemische Vernickelung. Eugen G. Lenze Verlag in Saulgau/Württ. 1989 bekannt. Eine typische Anwendung ist das stromlose Aufbringen einer Nickelschicht auf verkupferte Leiterplatten. An diese Nickelschicht in Verbindung mit einer anschließend aufzubringenden Goldschicht mittels Austauschvergoldung werden hohe Anforderungen bezüglich einer guten Lötbarkeit, guten Bondbarkeit, Korrosionsbeständigkeit und der Ausbildung planarer Pads, die für die folgende Bestückung mit Bauteilen notwendig ist, gestellt. Die chemische Nickelschicht zwischen der Kupfer- und der Goldschicht wirkt hier als eine Art Barriere, so daß möglichst kein Gold in die Kupferschicht diffundieren kann, was die Lötbarkeit verschlechtern würde. Für eine gute Nickel/Gold-Haftung ist eine möglichst reine Nickelschicht nötig, wobei ein Phosphoranteil von unter 10 % erstrebenswert ist. Die bekannten Nickelbäder enthalten das abzuscheidende Nickel in Form von Nickelsulfat oder Nickelchlorid. Das als Hation vorliegende Nickel muß zum Zwecke seiner Abscheidung reduziert werden. Diese Aufgabe übernimmt Natriumhypophosphit. Als Komplexbildner für das Nickel sind Zitronen-, Glycol-, Milch-, Apfel-, Essig-, Aminoessig-, Propion-, Bernsteinsäure, Ammonium-, Natrium-, Natriumhydroxyacetat, Natriumzitat, Natriumglyconat, Hydroxylaminsulfat und Mischungen von manchen dieser Säuren bekannt. Um eine höhere Nickelabscheiderate zu erhalten, ist im Bad ein Beschleuniger enthalten. Als Beschleuniger ist Thioharnstoff (TU) bekannt. Dieser ist thermisch jedoch nicht sonderlich stabil. Zur Stabilisierung dieser Bäder sind Stabilisatoren nötig. Bekannt sind Blei-, Zinn-, Arsen- und Molybdänverbindungen. Der Stabilisator vermindert jedoch die Abscheiderate.

[0003] Ein Nachteil der bekannten Bäder liegt darin, daß zum Erreichen von passablen Abscheideraten das Bad bei relativ hohen Temperaturen von über 90°C betrieben werden muß. Bei diesen Temperaturen ist der Thioharnstoff nicht mehr ausreichend stabil und seine Wirkung ist nicht mehr in vollem Umfang gegeben. Zur Aufrechterhaltung der Abscheiderate muß deshalb ständig Thioharnstoff nachdosiert werden. Es kommt zu einer allmählichen Anreicherung der Zersetzungsprodukte des Thioharnstoffs im Bad und somit auch zu einer vermehrten Einlagerung von Schwefel in die Nickelschicht. Dadurch wird die abgeschiedene Nickelschicht unedler. Dies führt zu einem erhöhten Auftreten von Korrosion nach der Austausch-Gold-Beschichtung, im besonderen zur Lochkorrosion in Bohrungen der Leiterplatte. Die Korrosionswerte verschlechtern sich mit zunehmendem Badalter, da immer mehr Thioharnstoff zugesetzt werden muß, um die Abscheiderate aufrechtzuerhalten. Daraus ergibt sich für das Bad nur eine

Lebensdauer von ca. 5 MTO (MTO ist von Metal Turn-Over abgeleitet). d.h., daß das gesamte im Bad enthaltene Nickel nur fünfmal umgesetzt werden kann, bis das Bad verworfen werden muß.

5 [0004] Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung für ein Bad der eingangs genannten Art zu finden, mit welcher eine qualitativ hochwertige Nickelschichtbildung mit möglichst wenig Fremdeinlagerungen über eine längere Lebensdauer des Bades mit gleichbleibender Abscheiderate möglich ist.

10 [0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Bad mit der in Anspruch 1 angegebener Zusammensetzung gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

15 [0006] Zwischen der Konzentration des Nickelsalzes und seines Reduktionsmittels ist eine direkte Beziehung vorhanden, da das Reduktionsmittel möglichst das ganze gelöste Nickel reduzieren sollte. Eine Unterschreitung der angegebenen Untergrenze für die Nickelkonzentration im Bad führt dazu, daß die Abscheiderate zu stark abnimmt, da zu wenig Nickel zur Verfügung steht. Gleiches gilt für die Konzentration des Reduktionsmittels: Beim Unterschreiten der unteren Konzentrationsgrenze wird zu wenig Nickel reduziert und die Abscheiderate sinkt. Bei einer Überschreitung der angegebenen Obergrenze der Konzentration kommt es zu Wildabscheidungen an ungewollten Stellen, so z.B. auch am Badbehälter, und zu einer Aufsalzung des Bades durch Zersetzung des Reduktionsmittels, welche mit einer zunehmenden Viskosität verknüpft ist, welche das Abscheiden von Nickel in Bohrlöchern von Leiterplatten erschwert.

25 [0007] Die Grenzen für den Komplexbildner sind so gewählt, daß an der Untergrenze der Konzentration noch das gesamte Nickel komplexiert werden kann, während eine Überschreitung der Obergrenze unwirtschaftlich wäre.

30 [0008] Die erfindungsgemäß verwendeten Beschleuniger, insbesondere das Thioharnstoffderivat, sind thermisch stabiler und effizienter als die bisher eingesetzten Beschleuniger. Dadurch ist es möglich sowohl die Konzentration des Beschleunigers als auch die Konzentration des Stabilisators geringer zu halten als bisher. Das hat den Vorteil, daß im Bad weniger Zersetzungsprodukte entstehen als bisher, zumal die Konzentration des Beschleunigers und die ihr folgende Konzentration des Stabilisators von vornherein niedriger sein können als im Stand der Technik. Das führt nicht nur zu einer längeren Lebensdauer, sondern auch zu einer besseren Beherrschbarkeit des Bades. Erste Erfahrungen zeigen, daß mit erfindungsgemäßen Bädern Lebensdauern von bis zu 8 MTO erreicht werden.

35 [0009] Der Beschleuniger soll in der 1 - bis 3-fachen Molkonzentration des Stabilisators im Bad enthalten sein. Wird das Verhältnis zwischen Stabilisator und Beschleuniger zum Stabilisator hin verschoben, so

kommt es vermehrt zur Inhibierung von Leiterzugkanten und Bohrlöchern. Bei einem Beschleunigerüberschuß kann vermehrt Lochkorrosion auftreten.

[0010] Der saure Charakter des Nickelbades ist durch die Carbon- und Hydroxycarbonsäuren bestimmt; der pH-Wert wird durch Hinzufügen von Ammoniak zweckmäßigerweise auf einen Wert zwischen 5 und 6 eingestellt. Eine gewisse Pufferwirkung tritt durch den verwendeten Komplexbildner ein. Im Laufe der Zeit wird das Bad bedingt durch den Chemismus zunehmend sauer. Fällt der pH-Wert zu stark ab; so wird er durch Ammoniakzugabe wieder angehoben. Hypophosphit entfaltet seine reduzierende Wirkung im schwach sauren Bereich. Bei einem pH-Wert oberhalb 6 vermindert sich die reduzierende Wirkung des Hypophosphits. Dasselbe gilt für einen pH-Wert unter 5. Das Hypophosphit erreicht seine optimale reduzierende Wirkung für pH-Werte zwischen 4,6 und 5,5. Das vorliegende Bad ist sehr gut dazu geeignet Leiterplatten mit einer edlen Nickel-Haftschrift mit einem Phosphoranteil kleiner als 10 % zu beschichten. Eine daran anschließende Überziehung der edlen Nickelschicht mit einer Austausch-Goldschicht bewirkt eine Verminderung der Korrosion gegenüber einer unedleren - mit Gold beschichteten - Nickelschicht. Das Austausch-Goldbad kann in einem großen pH-Bereich zwischen 5,5 und 6,5 gefahren werden.

[0011] Zweckmäßigerweise liegt die Badtemperatur zwischen 80° und 90° C. bevorzugt wird eine Temperatur von 85° bis 90° C. In diesen Temperaturbereichen erhält man besonders wirtschaftliche Abscheideraten. Oberhalb von 90°C wird der Beschleuniger vermehrt zersetzt und es reichern sich Fremdatome im Bad an die dann zusammen mit dem Nickel abgeschieden werden können und Lochkorrosion hervorrufen könnten.

[0012] Vorzugsweise liegt der Nickelgehalt zwischen 6 und 8 g pro Liter Badflüssigkeit und die Konzentration des Reduktionsmittels zwischen 25 und 35 g pro Liter Badflüssigkeit. In diesen Konzentrationsbereichen ist das stöchiometrische Verhältnis zwischen dem gelösten Nickel und seinem Reduktionsmittel besonders vorteilhaft, so daß sich eine gleichbleibende Abscheiderate über mehrere MTO ergibt.

[0013] Vorteilhafterweise wird als Komplexbildner eine Mischung aus Milch-, Apfel- und Essigsäure verwendet, dessen Molverhältnis vorzugsweise etwa 11 : 4 : 1 lautet. Dieses Verhältnis hat sich als besonders förderlich in Bezug auf die Komplexbildung des ionogenen Nickels herausgestellt. Vorteilhaft entfaltet sich die Wirkung des Komplexbildners für eine Molkonzentration zwischen 0,6 und 0,8 Mol pro Liter. Für den Stabilisator ist ein Gehalt von ungefähr 1 mg pro Liter Badflüssigkeit günstig.

[0014] Um eine Zersetzung des Stabilisators zu unterdrücken und damit einer Anreicherung des metallischen Kations des Stabilisators im Bad entgegenzuwirken, ist als eine besonders vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung vorgesehen, daß zusätzlich ein spezifisch den

Stabilisator komplexierender Komplexbildner zugesetzt ist. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Methylglycin-Diessigsäure, die vorzugsweise in einem Konzentrationsverhältnis von 0,5 bis 5 ml pro Liter Badflüssigkeit zugesetzt ist. Dadurch wird verhindert, daß das Kation des Stabilisators ausfällt und sich bevorzugt an Kanten oder Bohrlöcher niederschlägt. Dadurch wird der sogenannten Kantenschwäche entgegengewirkt, dies bedeutet, daß an den Kanten keine Inhibierung durch den Stabilisator stattfindet, der die Nickelabscheidung lokal hemmen würde. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß sich der Stabilisator nicht so schnell verbraucht und nachdosiert werden muß. Durch das Zusetzen des weiteren Komplexbildners wird verblüffenderweise die Stabilität des Bades nicht beeinträchtigt. Ein Genalt in dem genannten Bereich ist vorteilhaft, jedoch ist durch eine höhere Konzentration keine Verschlechterung der Badeigenschaften zu erkennen.

[0015] Als bevorzugter Beschleuniger wird N-Ethylthioharnstoff oder Benzyl-Isouthioharnstoff verwendet. Diese beiden Stoffe sind thermisch stabil, so daß kaum eine Zersetzung stattfindet, welche eine Nachdosierung nötig machen würde. Durch die geringe Bildung von Schwefel erhält man eine sehr reine Nickelschicht mit wenig eingebauten Fremdatomen, was zu einer guten Korrosionsbeständigkeit führt.

[0016] Ein erstes Ausführungsbeispiel für ein erfindungsgemäßes Nickelbad enthält in 1 Liter Badflüssigkeit:

- ♦ 7 g Nickel in Form eines Nickelsulfats
- ♦ 35 g Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel
- ♦ 27 g Milchsäure 90 %ig
- ♦ 23 g Bernsteinsäure
- ♦ 6 g Essigsäure
- ♦ 2 mg Blei in Form von Bleiacetat
- ♦ 1 mg N,N'-Ethylen-Thioharnstoff
- ♦ 2 ml Methylglycindiessigsäure
- ♦ Rest ist Wasser und Ammoniak.

[0017] Der pH-Wert des Bades soll 5,0 betragen und wird mit Ammoniaklösung eingestellt. Das Bad wird bei einer Temperatur von 88-90° C betrieben und ermöglicht eine Abscheiderate von 15 bis 21 µm pro Stunde.

[0018] Die Vorteile und Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik dieses Ausführungsbeispiels sind vielfältig. So wird eine gleichbleibende Abscheiderate bis zu einem Badalter von ca. 8 MTO erzielt - was gegenüber den bekannten Bädern eine beträchtliche Steigerung bedeutet - wobei keine Wildabscheidungen stattfinden. Das Nickel wird nur an den dafür vorgesehenen Stellen abgeschieden, so wird es z.B. nicht über den Bereich des zu beschichtenden Leiterzuges hinaus auf der Leiterplatte abgeschieden. Überraschenderweise liegt der Phosphorgehalt in der Nickelschicht unter 10%. Dies läßt sich aus der Gleichmäßigkeit der Abscheiderate - bedingt durch ein abgestimmtes

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 897 998 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
12.05.1999 Patentblatt 1999/19

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 18/36**

(43) Veröffentlichungstag A2:
24.02.1999 Patentblatt 1999/08

(21) Anmeldenummer: 98114391.0

(22) Anmeldetag: 31.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 06.08.1997 DE 19733991

(71) Anmelder: AMI Doduco GmbH
75181 Pforzheim (DE)

(72) Erfinder:
• Freudenberger, Renate, Dr.
70738 Stuttgart (DE)

• Macht, Walter
75180 Pforzheim (DE)
• Stlesch, Heldemarie
75449 Wurmberg (DE)
• Marka, Erwin
75203 Königsbach-Stein (DE)

(74) Vertreter:
Twelmeier, Ulrich, Dipl.Phys. et al
Zerrennerstrasse 23-25
75172 Pforzheim (DE)

(54) Reduktives Ni-Bad

(57) Es wird ein wässriges, saures, reduktiv abscheidendes Bad zum stromlosen Abscheiden von Nickel beschrieben, das folgende Zusammensetzung hat: Nickel in Form eines Nickelsalzes: ein Hypophosphit als Reduktionsmittel; eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Carbon- und Hydroxycarbonsäuren, einschließlich ihrer Di- und Tricarbonsäuren als Komplexbildner für das Nickel: ein Blei-, Zinn-, Arsen-, Thallium- oder Molybdän-Acetat oder -Sulfat als Stabilisator und als Beschleuniger ein Thioharnstoff-, Isothioharnstoff- oder Rhodanidderivat, welche als Substituenten, am Stickstoff oder Schwefel, Alkyl- und/oder Aryl-Gruppen aufweisen. Durch die Carbon- und Hydroxycarbonsäuren arbeitet das Bad in einem pH-Bereich zwischen 5 und 6. Das Bad wird bei einer Temperatur zwischen 80° und 90°C betrieben. Es wird eine Lebensdauer des Bades von bis zu 8 MTO erreicht. Als Komplexbildner für den Stabilisator kann dem Bad zusätzlich Methylglycin-Diessigsäure zugesetzt sein.

EP 0 897 998 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 4391

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X Y A	US 4 483 711 A (HARBULAK EDWARD P ET AL) 20. November 1984 * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 12 - Zeile 15 * * Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 49 * * Spalte 4, Zeile 12 - Zeile 50 * * Spalte 4, Zeile 64 - Spalte 5, Zeile 45 * * Spalte 6, Zeile 1 - Zeile 31 * * Ansprüche 1-17; Beispiele 3,7 *	1-3, 5, 6, 9, 13, 14 15 4, 7, 8	C23C18/36
Y	KEPING H ET AL: "A SUPER HIGH SPEED ELECTROLESS NICKEL PLATING PROCESS" TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING, Bd. 74, Nr. PART 03, 1. Mai 1996, Seiten 91-94, XP000594644 * das ganze Dokument *	15	
A	EP 0 346 265 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 13. Dezember 1989 * Zusammenfassung * * Spalte 2 * * Spalte 4 *	1, 13, 14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C23C
A	US 3 489 576 A (VINCENT WILLIAM R ET AL) 13. Januar 1970 * Spalte 1 - Spalte 2; Ansprüche 1-6 *	1, 13, 14	
A	EP 0 692 554 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 17. Januar 1996 * Seite 4 * * Seite 5 * * Seite 10 * * Ansprüche 1-7 *	1, 10, 11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18. März 1999	
		Prüfer Ceulemans, J	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung eingeführtes Dokument L : aus anderen Gründen eingeführtes Dokument Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPD FORM 1501 03/92 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 4391

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4483711 A	20-11-1984	AU 555641 B	02-10-1986
		AU 2903584 A	12-09-1985
		CA 1225501 A	18-08-1987
		DE 3421646 A	05-09-1985
		FR 2560609 A	06-09-1985
		GB 2155041 A, B	18-09-1985
		JP 1044790 B	29-09-1989
		JP 1563010 C	12-06-1990
		JP 61041774 A	28-02-1986
EP 0346265 A	13-12-1989	US 4983428 A	08-01-1991
		CN 1039450 A, B	07-02-1990
		JP 2043371 A	13-02-1990
US 3489576 A	13-01-1970	KEINE	
EP 0692554 A	17-01-1996	DE 69507389 D	04-03-1999
		JP 8083796 A	26-03-1996
		US 5645628 A	08-07-1997
		US 5795828 A	18-08-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82